

(19)



(11)

EP 1 900 444 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
29.05.2013 Patentblatt 2013/22

(51) Int Cl.:
B05D 5/00 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **07017878.5**

(22) Anmeldetag: **12.09.2007**

(54) Verfahren zur Beschichtung von Oberflächen und Verwendung des Verfahrens

Method for coating surfaces and application of the method

Procédé de revêtement de surfaces et utilisation du procédé

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HU IE IS IT LI LT LU LV MC MT NL PL PT RO SE
SI SK TR**

(30) Priorität: **18.09.2006 DE 102006044312**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
19.03.2008 Patentblatt 2008/12

(73) Patentinhaber: **Nano-X GmbH
66130 Saarbrücken (DE)**

(72) Erfinder:
• **Laryea, Nora, Dr.
66113 Saarbrücken (DE)**

- **Groß, Frank, Dr.
66663 Merzig (DE)**
- **Sepeur, Stefan, Dr.
66787 Wadgassen (DE)**
- **Mönkemeyer, Melanie
66119 Saarbrücken (DE)**

(74) Vertreter: **Vièl, Christof et al
Patentanwaltskanzlei
Vièl & Wiese
Feldmannstrasse 110
66119 Saarbrücken (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:
**WO-A-02/053298 DE-A1- 19 613 645
DE-A1- 19 940 458 US-A1- 2005 234 152**

EP 1 900 444 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Einstellen der Eigenschaften eines Beschichtungsmaterials sowie die Verwendung des Verfahrens.

[0002] Verfahren zur Beschichtung von Oberflächen, insbesondere mit nanoskaligem Beschichtungsmaterial, sind aus dem Stand der Technik in großer Zahl bekannt und werden in vielen Anwendungsgebieten, beispielsweise als kratzfeste Beschichtungen oder als selbstreinigende Beschichtungen eingesetzt.

[0003] Im Allgemeinen vermindert sich jedoch durch die Bewitterung der hiermit geschaffenen Beschichtungen im Laufe der Zeit die gewünschte Eigenschaft, beispielsweise die Kratzfestigkeit oder die selbstreinigende Wirkung. Eine Reaktivierung dieser gewünschten Eigenschaften ist nicht möglich, so daß nach einiger Zeit eine erneute Beschichtung vorgenommen werden muß.

[0004] Aus der DE 199 40 458 A1 ist ein Verfahren zur thermischen Veränderung elektrisch zumindest halbleitender Beschichtungsmaterialien bekannt, wobei die Beschichtungsmaterialien in fester Form mit einem elektromagnetischen Wechselfeld beaufschlagt werden, bis durch deren induktive Erwärmung die thermische Veränderung bewirkt ist. Dies erfordert jedoch, daß die gesamte Beschichtung elektrisch leitfähig ist.

[0005] In der DE 196 13 645 A1 wird beschrieben, daß die Herstellung von optischen Bauteilen mit Gradientenstruktur mit einem durch in eine feste Matrix eingebettete nanoskalige Teilchen hervorgerufenen Stoffgradienten erfolgt, indem man in einer flüssigen, härtbaren Matrixphase dispergierte nanoskalige Teilchen unter Ausbildung eines Stoffgradienten aufgrund einer Potentialdifferenz in der Matrixphase wandern läßt und anschließend die Matrixphase unter Beibehaltung der Stoffgradienten härtet.

[0006] Aufgabe der Erfindung ist es somit, ein Verfahren zu schaffen, mit dem sich die gewünschten Eigenschaften der Beschichtung sowohl gezielt einstellen lassen als auch bei nachlassender Wirkung wiederherstellen lassen.

[0007] Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch ein Verfahren zum Einstellen der Eigenschaften eines Beschichtungsmaterials, gekennzeichnet durch folgende Verfahrensschritte gelöst:

- Aufbringen eines Beschichtungsmaterials auf eine Oberfläche, wobei das Beschichtungsmaterial nanoskalige Katalysatoren enthält, die durch elektromagnetische Wellen anregbar sind;
- Einstellen oder Wiederherstellen der Eigenschaften des Beschichtungsmaterials durch Anregung der Katalysatoren durch den Aufbau eines Energiegradienten innerhalb des aufgetragenen Beschichtungsmaterials, wobei die Anregung der Katalysatoren durch elektromagnetische Bestrahlung des aufgetragenen Beschichtungsmaterials erfolgt.

[0008] Es hat sich im Rahmen der Erfindung überraschend gezeigt, daß durch den Aufbau eines Energiegradienten innerhalb der Beschichtung, welcher sich aufgrund des Lambert-Beer'schen Gesetzes ergibt, sich die gewünschten Eigenschaften (z.B. der Kratzfestigkeit) innerhalb des Beschichtungsmaterials gezielt einstellen lassen. Durch den Energiegradienten wird innerhalb des Beschichtungsmaterials ein Eigenschaftsgradient erreicht, d.h. dem Energiegradienten entsprechend wird auf die Eigenschaften des Beschichtungsmaterials Einfluß genommen. So ist es beispielsweise möglich, daß an der Außenseite das Beschichtungsmaterial durch das Aufbringen von Energie spröde wird, wobei diese Eigenschaft zum Inneren des Beschichtungsmaterials hin abnimmt und im Inneren das Beschichtungsmaterial flexibel ist. Analog kann bei einem beidseitigen Aufbringen der Energie das Beschichtungsmaterial an der Außenseite elektrisch leitfähig sein, während der Kernbereich isolierende Eigenschaften aufweist.

[0009] Bei Nachlassen der gewünschten Eigenschaften kann durch erneuten Aufbau eines Energiegradienten die gewünschte Eigenschaft wiederhergestellt werden. Es ergibt sich über die Schichtdicke der Oberflächenbeschichtung ein dem Energiegradient entsprechenden Gradient der jeweils gewünschten Eigenschaften. Je nach Schichtdicke der Beschichtung und der Eindringtiefe der aufgetragenen Energie kann auf die Eigenschaften der Beschichtung eingewirkt werden.

[0010] Die zu beschichtenden Oberflächen können aus einer Vielzahl von Materialien bestehen, beispielsweise aus Metall, Glas, Keramik, Holz, Kunststoffen, natürlichen oder synthetischen Geweben.

[0011] Es liegt im Rahmen der Erfindung, daß die Katalysatoren durch elektromagnetische Wellen oder mechanisch anregbar sind, und insbesondere ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Ceroxid, Titandioxid, Indiumzinnoxid (ITO), Antimonzinnoxid (ATO), fluordotiertes Zinnoxid (FTO), Wolframoxid, Eisenoxiden, Vanadiumoxide, Halbleitern, piezoelektrischen Stoffen und kristallinen organischen Polymeren.

[0012] Erfindungsgemäß ist vorgesehen, daß das Beschichtungsmaterial ein organisches, anorganisches oder organisch-anorganisches nanoskaliges Beschichtungsmaterial ist, welches von 0,5 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise von 2 bis 60 Gew.-% nanoskalige, anregbare Katalysatoren enthält.

[0013] Ausbildungen der Erfindung besteht darin, daß das organische Beschichtungsmaterial ein auf Epoxy-, Polyurethan-, Nitrocellulose-, Polyester-, Styrol-, Acrylat-, Methacrylat-, Melamin-, Phenolharz- oder Polycarbonat-Verbindungen basierendes Beschichtungsmaterial ist.

[0014] Die Erfindung kann auch dahingehend ausgebildet sein, daß das anorganische Beschichtungsmaterial ein auf Silanen, wie Tetraethoxysilan (TEOS), oder Silikonen basierendes Beschichtungsmaterial ist.

[0015] Eine weitere Ausführungsform der Erfindung besteht darin, daß das organisch-anorganische Be-

schichtungsmaterial ein organisch modifiziertes Sol-Gel-Beschichtungsmaterial ist.

[0016] Bei solchen organisch-anorganischen Beschichtungsmaterialien kann zudem durch den Aufbau des Energiegradienten innerhalb des aufgetragenen Beschichtungsmaterials ein gezielter Abbau der organischen Bestandteile in der Matrix dieses organisch-anorganischen Beschichtungsmaterials erfolgen.

[0017] Zur Erfindung gehörig ist auch, daß die Anregung der Katalysatoren durch elektromagnetische Bestrahlung des aufgetragenen Beschichtungsmaterials, insbesondere durch UV-, IR-, Mikrowellen-, Gamma-, Röntgen- oder Laserbestrahlung, durch mechanische Beaufschlagung, insbesondere Druck, Zug oder Spannung oder durch chemische Beaufschlagung, insbesondere Gas- oder Flüssigkeitsbeaufschlagung erfolgt.

[0018] Es ist erfindungsgemäß vorgesehen, daß das Beschichtungsmaterial naßchemisch, insbesondere durch Sprühen, Tauchen, Fluten, Rollen, Streichen, Drucken, Schleudern, Rakeln oder aber durch Verdampfen im Vakuum auf ein Substrat aufgetragen wird.

[0019] Ebenfalls ist es zweckmäßig, daß das Beschichtungsmaterial nach dem Auftragen bei Temperaturen von Raumtemperatur bis 1.200°C, vorzugsweise von Raumtemperatur bis 250°C gehärtet wird, wobei das Härten vorzugsweise thermisch, mit Mikrowellenstrahlung oder UV-Strahlung erfolgt.

[0020] Bereits im Rahmen dieser Aushärtung kann der Energiegradient in der aufgetragenen Beschichtung aufgebaut werden, so daß kein zusätzlicher Arbeitsgang erforderlich ist.

[0021] Schließlich liegt auch die Verwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung von kratzresistenten, selbstreinigenden, UV- und bewitterungsstabilen, tribologischen, korrosionsresistenten, elektrisch leitfähigen, magnetischen, flammgeschützten, IRabsorbierenden und -reflektierenden oder bioziden Schichten, Antireflexschichten sowie als hochtemperaturfeste Druckfarben, insbesondere Siebdruckfarben im Rahmen der Erfindung.

[0022] Somit sind vielfältige Anwendungen, beispielsweise im Bausektor (Bautenschutz, Fassadenbeschichtung, etc.), im Automobilbereich, bei Flugzeugen und Schiffen und in der Energietechnik (Solarzellen, Windkraftanlagen, etc.) möglich.

[0023] Nachfolgend wird die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert.

Beispiel 1:

[0024] Es werden 27g GPTES (Glycidylxypropyltriethoxysilan) mit 10g TEOS (Tetraethoxysilan) und 20g Ethanol gemischt. Zu dem Gemisch werden unter Rühren 5g einer 0,1%igen wässrigen HCl-Lösung (Salzsäure) gegeben. Das Gemisch wird bei Raumtemperatur ca. 30 min gerührt. Zu dem Hydrolysat werden 3g acetatstabilisiertes CeO₂ (30 Gew.-% in Wasser, Partikelgröße ca. 5nm) gegeben. Nach der Zugabe von 0,5

Gew.-% des Verlaufsmittels Byk 306 (Byk Chemie) wird die Lösung auf Polycarbonat geflutet. Die Härtung erfolgt in einem Umlufttrockenschrank bei 125°C für 1h. Die Schichtdicke der gehärteten Beschichtung beträgt ca. 5µm.

[0025] Nach 500h Belastung im QUV-Test (UVA-340 Fluoreszenzlampen, Fa. Q-Panel) bildet sich innerhalb der Beschichtung ein CeO₂-Gradient aus.

Beispiel 2 :

[0026] 50,4g Bisphenol A und 74g Isocyanatopropyltriethoxysilan (ICTES) werden mit 1-Methoxy-2-propanol gemischt. Danach wird das Gemisch in einem geeigneten Gefäß mit 0,08g Dibutylzinn versetzt und für 30min auf 150°C erhitzt. Zu dem Gemisch wird unter Rühren 10g Phenyltriethoxysilan zugegeben. Danach wird das Gemisch mit 8g 10%iger Ameisensäure versetzt und über Nacht gerührt. Anschließend wird das Gemisch mit 10g Titanoxid-Sol (TKD 701, Fa. TAYCA) versetzt und ca. 1h gerührt. Die Lösung wird mit 1% Byk 301 versetzt und auf ein Stahlblech mit einer Polyesterlackierung (Schichtdicke ca. 45µm) gesprüht. Danach wird das Blech bei 150°C für 20min im Trockenschrank gehärtet. Die Schichtdicke der Beschichtung sollte im Bereich von 2-5µm liegen.

Nach Auslagerung der Proben für 300h in die Freibewitterung (Ausrichtung 45° Süd, Mitteleuropa) entsteht ein TiO₂-Gradient in der Schicht mit einer stark hydrophilen Oberfläche. Die TiO₂-Konzentration nimmt zur Oberfläche (Grenzfläche Luft-Beschichtung) hin zu.

Beispiel 3:

[0027] 15g MTEOS (Methyltriethoxysilan), 3,26g Al-Acetylacetonat (Sigma Aldrich) und 5,81g ITO-Sol (Nordmann & Rassmann) werden in 10g Ethanol und 5g GPTES (Glycidylxypropyltriethoxysilan) vorgelegt und 5min gerührt. Anschließend werden 0,1g HNO₃ zugegeben und das Gemisch mindestens 4h gerührt. Danach ist das Sol beschichtungsfähig und wird auf Floatglas durch Fluten aufgetragen und bei 100°C für 1h getrocknet.

[0028] Nach IR-Bestrahlung der Proben für 0,5h entsteht ein ITO-Gradient in der Beschichtung. Die ITO-Konzentration nimmt zur Oberfläche (Grenzfläche Luft-Beschichtung) hin zu.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Einstellen der Eigenschaften eines Beschichtungsmaterials, **gekennzeichnet durch** folgende Verfahrensschritte :

- Aufbringen eines Beschichtungsmaterials auf eine Oberfläche, wobei das Beschichtungsmaterial nanoskalige Katalysatoren enthält, die

- durch** elektromagnetische Wellen anregbar sind;
- Einstellen oder Wiederherstellen der Eigenschaften des Beschichtungsmaterials durch Anregung der Katalysatoren **durch** den Aufbau eines Energiegradienten innerhalb des aufgetragenen Beschichtungsmaterials, wobei die Anregung der Katalysatoren **durch** elektromagnetische Bestrahlung des aufgetragenen Beschichtungsmaterials erfolgt.
- Verfahren gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Katalysatoren ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Ceroxid, Titandioxid, Indiumzinnoxid (ITO), Antimonzinnoxid (ATO), fluordotiertes Zinnoxid (FTO), Wolframoxid, Eisenoxiden, Vanadiumoxide, Halbleitern und piezoelektrischen Stoffen.
 - Verfahren gemäß Anspruch 1 oder Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Beschichtungsmaterial ein organisches, anorganisches oder organisch-anorganisches nanoskaliges Beschichtungsmaterial ist, welches von 0,5 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise von 2 bis 60 Gew.-% nanoskalige, anregbare Katalysatoren enthält.
 - Verfahren gemäß Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet, daß** das organische Beschichtungsmaterial ein auf Epoxy-, Polyurethan-, Nitrocellulose-, Polyester-, Styrol-, Acrylat-, Methacrylat-, Melamin-, Phenolharz- oder Polycarbonat-Verbindungen basierendes Beschichtungsmaterial ist.
 - Verfahren gemäß Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet, daß** das anorganische Beschichtungsmaterial ein auf Siloxanen, Tetraethoxysilan (TEOS) oder Silikonen basierendes Beschichtungsmaterial ist.
 - Verfahren gemäß Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet, daß** das organisch-anorganische Beschichtungsmaterial ein organisch modifiziertes Sol-Gel-Beschichtungsmaterial ist.
 - Verfahren gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** elektromagnetische Bestrahlung des aufgetragenen Beschichtungsmaterials durch UV-, IR-, Mikrowellen-, Gamma-, Röntgen- oder Laserbestrahlung erfolgt.
 - Verfahren gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Beschichtungsmaterial naßschemisch, insbesondere durch Sprühen, Tauchen, Fluten, Rollen, Streichen, Drucken, Schleudern, Rakeln oder aber durch Verdampfen im Vakuum auf ein Substrat aufgetragen wird.
 - Verfahren gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Beschichtungsmaterial nach dem Auftragen bei Temperaturen von Raumtemperatur bis 1.200°C, vorzugsweise von Raumtemperatur bis 250°C gehärtet wird, wobei das Härten vorzugsweise thermisch, mit Mikrowellenstrahlung oder UV-Strahlung erfolgt.
 - Verwendung des Verfahrens gemäß den Ansprüchen 1 bis 9 zur Herstellung von kratzresistenten, selbstreinigenden, UV- und bewitterungsstabilen, tribologischen, korrosionsresistenten, elektrisch leitfähigen, magnetischen, flammgeschützten, IRabsorbierenden und -reflektierenden oder bioziden Schichten, Antireflexschichten sowie als hochtemperaturfeste Druckfarben, insbesondere Siebdruckfarben.
- ## Claims
- Method of adjusting the properties of a coating material, **characterised by** the following steps:
 - Applying a coating material containing nanocatalysts energizable by electromagnetic waves to a surface;
 - Adjusting or restoring the properties of the coating material by energizing the catalysts by way of building up an energy gradient within the applied coating material, the catalysts being energized by electromagnetic irradiation of the applied coating material.
 - Method according to claim 1, **characterised in that** the catalysts are selected from the group consisting of cerium oxide, titanium dioxide, indium tin oxide (ITO), antimony tin oxide (ATO), fluorine-doped tin oxide (FTO), tungsten oxide, iron oxides, vanadium oxide, semiconductors and piezoelectric substances.
 - Method according to claim 1 or claim 2, **characterised in that** the coating material is an organic, inorganic or organic-inorganic nano-coating material containing 0.5 to 90 % by weight, preferably 2 to 60 % by weight, of energizable nanocatalysts.
 - Method according to claim 3, **characterised in that** the organic coating material is a coating material based on epoxy, polyurethane, nitrocellulose, polyester, styrene, acrylate, methacrylate, melamine, phenolic resin or polycarbonate compounds.
 - Method according to claim 3, **characterised in that** the inorganic coating material is a coating material based on siloxanes, tetraethoxysilane (TEOS) or silicones.

6. Method according to claim 3, **characterised in that** the organic-inorganic coating material is an organically modified sol-gel coating material.
7. Method according to claim 1, **characterised in that** electromagnetic irradiation of the applied coating material is by way of UV, IR, microwave, gamma, x-ray or laser radiation.
8. Method according to claim 1, **characterised in that** the coating material is applied to a substrate by a wet-chemical process, in particular by spraying, dipping, flooding, rolling, painting, printing, spinning, knife application or otherwise by vacuum evaporation.
9. Method according to claim 1, **characterised in that**, following application, the coating material is cured at temperatures ranging from room temperature to 1,200 °C, preferably from room temperature to 250 °C, curing being effected preferably by heat, microwave radiation or UV radiation.
10. Use of the method according to claims 1 to 9 for producing scratchproof, self-cleaning, UV and weather-resistant, tribological, corrosion-proof, electrically conducting, magnetic, flame-retarded, IR-absorbing and IR-reflecting or biocidal coatings, antireflective coatings and as high-temperature-resistant printing inks, in particular screen printing inks.

Revendications

1. Procédé pour l'ajustement des propriétés d'un matériau de revêtement, **caractérisé par** les étapes de procédé suivantes :
 - application d'un matériau de revêtement sur une surface, le matériau de revêtement contenant des catalyseurs de taille nanoscopique qui peuvent être excités par des ondes électromagnétiques :
 - ajustement ou rétablissement des propriétés du matériau de revêtement par excitation des catalyseurs en établissant un gradient d'énergie à l'intérieur du matériau de revêtement appliqué, l'excitation des catalyseurs étant réalisée par application d'ondes électromagnétiques au matériau de revêtement appliqué.
2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** les catalyseurs sont choisis dans le groupe comprenant l'oxyde de cérium, l'oxyde de titane, l'oxyde d'indium-étain (ITO), l'oxyde d'antimoine-étain (ATO), l'oxyde d'étain dopé au fluor (FTO), l'oxyde de tungstène, les oxydes de fer, les oxydes de vanadium, les semi-conducteurs et les produits piézo-

électriques.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce que** le matériau de revêtement est un matériau de revêtement de taille nanoscopique organique, minéral ou organo-minéral.
4. Procédé selon la revendication 3, **caractérisé en ce que** le matériau de revêtement organique est un matériau de revêtement à base de composés d'époxy, de polyuréthane, de nitrocellulose, de polyester, de styrène, d'acrylate, de méthacrylate, de mélamine, de résine phénolique ou de polycarbonate.
5. Procédé selon la revendication 3, **caractérisé en ce que** le matériau de revêtement minéral est un matériau de revêtement à base de siloxanes, de tétraéthoxysilane (TEOS) ou de silicones.
6. Procédé selon la revendication 3, **caractérisé en ce que** le matériau de revêtement organo-minéral est un matériau de revêtement sol-gel modifié organiquement.
7. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** l'application d'ondes électromagnétiques au matériau de revêtement appliqué est réalisée des rayonnements UV, IR, micro-ondes, gamma, X ou laser.
8. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** le matériau de revêtement est appliqué sur un substrat par une méthode chimique par voie humide, notamment par pulvérisation, immersion, arrosage, application au rouleau, application au pinceau, impression, projection, application à la raclette ou encore par évaporation sous vide.
9. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** le matériau de revêtement est durci après application à des températures comprises entre la température ambiante et 1 200 °C, de préférence entre la température ambiante et 250 °C, le durcissement étant de préférence réalisé de façon thermique, avec un rayonnement de micro-ondes ou un rayonnement UV.
10. Utilisation du procédé selon l'une des revendications 1 à 9 pour la fabrication de couches résistantes à l'abrasion, auto-nettoyantes, résistantes aux UV et aux intempéries, tribologiques, résistantes à la corrosion, conductrices de l'électricité, magnétiques, protégées de la combustion, absorbant et réfléchissant les IR ou biocides, de couches anti-reflet ainsi que d'encre d'imprimerie résistantes aux hautes températures, notamment des encres pour sérigraphie.

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- DE 19940458 A1 [0004]
- DE 19613645 A1 [0005]